



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08283388 A**(43) Date of publication of application: **29 . 10 . 96**

(51) Int. Cl.

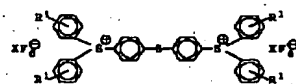
C08G 59/68
C08G 59/40(21) Application number: **07081539**(22) Date of filing: **06 . 04 . 95**(71) Applicant: **MITSUBISHI RAYON CO LTD**(72) Inventor: **FUKUSHIMA HIROSHI**
MIZOBUCHI TSUKASA
YONEKURA KATSUMI**(54) ACTIVE ENERGY RADIATION CURING COMPOSITION****(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain an active energy radiation curing compsn. curable in a short time in heavy-gage molding by using an epoxy group-containing monomer combination with an arylsulfonium salt cationic photopolymn. initiator and a phenothiazine skeleton compd.

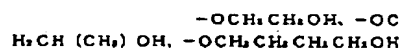
CONSTITUTION: (A) 100 pts.wt. epoxy group-contg. comp. is blended with (B) 0.05-5 pts.wt. active energy radiation sensitive catalyst of the formula I (wherein R^1 is H or a group of the formula II; X is Sb or P; and F is fluorine) and (C) 0.01-0.2 pts.wt. compd. of the formula III (wherein R^2 to R^{10} are each H, halogen, 1-4C hydrocarbon, OR, CO_2R , or the like; and R is 1-4C hydrocarbon) to prepare an active energy radiation curing compsn. Pref. examples of the component (A) include alicyclic epoxy compds. Specific examples of the component (B) include bis(diphenylsulfonyl)phenyl sulfide bishexafluoroantimonate, while specific examples of the component (C) include phenothiazine, etc. This compsn., when cast, can be cured to the deep portion thereof in a short time with an energy radiation to form

a heavy-gage casting with a high accuracy.

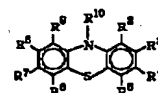
COPYRIGHT: (C)1996,JPO



I



II



III

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-283388

(43) 公開日 平成8年(1996)10月29日

(51) Int. CL ⁴	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/68	NKL		C 0 8 G 59/68	NKL
59/40	NJK		59/40	NJK

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-81539

(22) 出願日 平成7年(1995)4月8日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番18号

(72) 発明者 橋島 洋

愛知県名古屋市中区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72) 発明者 橋淵 司

愛知県名古屋市中区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72) 発明者 米合 克実

愛知県名古屋市中区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化性組成物

(57) 【要約】

【目的】短時間、かつ高精度で厚物成形物を深部まで硬化させることのできる注型重合用液状樹脂を得る。

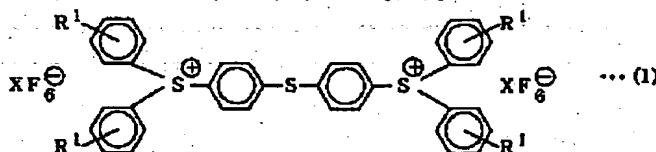
【構成】特定のアリールスルフォニウム塩タイプの光カチオン開始剤にフェニチアジン骨格を有する化合物を併用した、エポキシ基含有モノマーの光カチオン重合に好適な活性エネルギー線硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】末端に1個または複数のエポキシ基を有する化合物(A)100重量部に対し、(B)下記一般式*

* (1) で示される活性エネルギー線感応触媒0.05～5重量部、

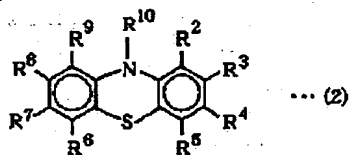
【化1】



(式中、R¹は水素原子、-OCH₂CH₂OH、-OC
H₂CH(CH₃)OH、-OCH₂CH₂CH₂CH₂OH
から選ばれる少なくとも1種以上で、それぞれ同一でも
異種でもよい。Xはアンチモン(Sb)又はリン(P)
を示し、Fはフッ素原子を示す。)

(C)下記一般式(2)で示される化合物0.01～
0.2重量部

【化2】



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰
は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4の炭化水
素基、-OR(Rは炭素数1～4の炭化水素基)、-C
OOR(Rは炭素数1～4の炭化水素基)、-CY
(Yはハロゲン原子)から選ばれる少なくとも1種以
上で、それぞれ同一でも異種でもよい。)を含有してな
ることを特徴とする、活性エネルギー線硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、種々の分野で使用され
ている活性エネルギー線硬化性組成物に関するものであ
り、特に注型重合によってプラスチック成型品を製造す
るのに適した活性エネルギー線硬化性組成物に関する。
さらに詳しくは注型光重合により容易にプラスチック成
型品を得ることができる技術に関する。

【0002】

【従来の技術】注型成形の技術は、金属、ガラス、プラ
スチック、シリコン樹脂などを用いて鋳型を作成し、
この型中に液状樹脂を注入して、重合、硬化させて成形
物を得るものとして一般に広く用いられている。中で
も、シリコン樹脂製鋳型を用いた、熱硬化型のウレタン
樹脂やエポキシ樹脂による注型成形は、中・少量生産
の成形物の成形に広く用いられている。

【0003】

【本発明が解決しようとする課題】しかしながら、これ
ら熱硬化型注型樹脂を用いる場合、その硬化時間が30

分～数時間必要であるとともに、多くの鋳型を必要と
し、生産性に劣るという問題点があった。

【0004】そこで、この生産性を向上させるために、
本発明者らは特願平5-275823号に示したよう
に、紫外線などの活性エネルギー線によるビニル基のラ
ジカル重合やエポキシ基のカチオン開環重合による注型
成形技術を提案した。

【0005】前者のビニル基のラジカル重合による注型
成形では、その原料であるモノマーやオリゴマーは、多
種多様なものがそろっているため、それらの配合により
成形したポリマーの物性を制御することができるが、こ
の系では重合体積収縮率が5～15%と大きいので、精
密な精度を要求される成形物を得ることが困難である
という問題点を有していた。後者のエポキシ基のカチオン
重合系の組成物では、重合収縮率が3%未満にすること
ができるため、得られる成形物の精度の問題は解決され
る。

【0006】しかしながら、従来から使用されているア
リールスルフォニウム塩タイプの光カチオン重合開始剤
は、その増感波長が300nm以下であるため、深部硬
化性に劣り、厚物成形物の内部まで完全に硬化させる
ことは極めて困難である。

【0007】本発明の目的は、厚物成形物においても短
時間で深部まで完全に硬化させることができ、かつ高
精度の成形物が得られる活性エネルギー線硬化性組成物
を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的
を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、エポキシ基含有モノ
マーの光カチオン重合において、アリールスルフォニ
ウム塩タイプの光カチオン開始剤にフェノチアジン骨格
を有する化合物を併用した活性エネルギー線硬化性組成
物が、厚物成形物においても短時間で深部まで硬化させ
ることができ、高精度の成形物が得ることができるとい
うことを見だし、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、(A)末端に1個ま
たは複数のエポキシ基を有する化合物(A)100重量
部に対し、(B)下記一般式(1)で示される活性エネ
ルギー線感応触媒0.05～5重量部、

【化3】

【0016】本発明の(C)成分である、一般式(2)で示されるフェノチアジン骨格を有する化合物は、

(B)成分の活性エネルギー線感応触媒と組み合わせて使用することにより、本発明の組成物の深部硬化性を向上させることのできる成分である。

【0017】(C)成分の具体例としては、フェノチアジン、2-クロロフェノチアジン、2-(トリフルオロメチル)フェノチアジン、2-アセチルフェノチアジン、2-メトキシフェノチアジン、2-クロロ-10-(3-ジメチルアミノプロピル)フェノチアジン、10-[3-(4-メチルピペラジン-1-イル)プロピル]-2-(トリフルオロメチル)-10H-フェノチアジン、10-(2-ジエチルアミノプロピル)フェノチアジン、10-(2-ジメチルアミノプロピル)フェノチアジンなどが挙げられる。

【0018】本発明で用いる(C)成分は深部硬化性を向上させるために、(A)成分のエポキシ化合物100重量部に対して、0.01~2重量部の範囲で用いられる。さらに好ましくは、0.05~1重量部の範囲である。この範囲外の量の(C)成分を用いると、深部硬化性の低下が見られ、好ましくない。

【0019】以下、実施例において、本発明をさらに詳細に説明する。

【0020】

【実施例】

【実施例1】3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(3,4-エポキシ)シクロヘキサノカルボキシレート100重量部に対し、4,4'-ビス[ジ(βヒドロキシエトキシ)フェニルスルフォニオ]フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート1.0重量部、フェノチアジン0.1重量部を配合し、注型光重合用液状樹脂を調製した。次に、該液状樹脂を上部以外の周囲を黒紙で覆った試験管(口径25mm、長さ200mm)に注入し、空気中で上部よりメタルハライドランプによりUV光を照射した。UV照射量は、積算照度3500mj/cm²で行った。このUV照射量の測定は、UV照射量測定器(ORC社製;商品名MODEL UV-350)を使用した。UV照射後に、硬化した樹脂の厚みを測定したところ50mmであった。

【0021】【実施例2~9および比較例1~14】表1に示す組成の注型光重合用液状樹脂を用いる以外は、実施例1と同様にして該樹脂を硬化させた。得られた硬化した樹脂の厚みは、表1に示した通りである。

【0022】

【表1】

		樹脂組成 (重量部)					評価結果	
		(A) 成分		(B) 成分		(C) 成分		硬化厚み(mm)
実	1	ECCC	100	スルホン酸塩 1	1.00	7,7,7,7-テトラフルオロベンゼン	0.10	5.0
	2	ECCC	100	スルホン酸塩 1	1.00	7,7,7,7-テトラフルオロベンゼン	0.05	4.0
	3	ECCC	100	スルホン酸塩 1	1.00	7,7,7,7-テトラフルオロベンゼン	0.15	3.5
	4	ECCC	100	スルホン酸塩 1	1.00	7,7,7,7-テトラフルオロベンゼン	0.20	2.5
施	5	ECCC	100	スルホン酸塩 1	0.05	7,7,7,7-テトラフルオロベンゼン	0.10	2.5
	6	ECCC	100	スルホン酸塩 1	3.00	7,7,7,7-テトラフルオロベンゼン	0.10	3.5
	7	ECCC	100	スルホン酸塩 1	3.00	7,7,7,7-テトラフルオロベンゼン	0.10	2.5
例	8	ECPE	100	スルホン酸塩 1	1.00	7,7,7,7-テトラフルオロベンゼン	0.10	4.5
	9	VCHDO	100	スルホン酸塩 1	1.00	7,7,7,7-テトラフルオロベンゼン	0.10	4.0
比	1	ECCC	100	スルホン酸塩 1	1.00	—	—	7
	2	ECCC	100	スルホン酸塩 1	1.00	7,7,7,7-テトラフルオロベンゼン	0.40	7
	3	ECCC	100	スルホン酸塩 1	0.01	7,7,7,7-テトラフルオロベンゼン	0.10	1.5
	4	ECCC	100	スルホン酸塩 1	6.00	7,7,7,7-テトラフルオロベンゼン	0.10	1.2
	5	ECCC	100	スルホン酸塩 1	1.00	2-メチル-2,2,4,4-テトラフルオロペンタン	0.10	6
較	6	ECCC	100	スルホン酸塩 1	1.00	2,4-ビス(2,2,4,4-テトラフルオロペンチル)ペンタン	0.10	6
	7	ECCC	100	スルホン酸塩 1	1.00	2-イソプロピル-2,2,4,4-テトラフルオロペンタン	0.10	9
	8	ECCC	100	スルホン酸塩 1	1.00	2,4-ビス(2,2,4,4-テトラフルオロペンチル)ペンタン	0.10	7
	9	ECCC	100	スルホン酸塩 1	1.00	アクリル酸	0.10	2
	10	ECCC	100	スルホン酸塩 1	1.00	9-フルオロステレン	0.10	2
	11	ECCC	100	スルホン酸塩 1	1.00	7,7,7,7-テトラフルオロベンゼン	0.10	2
	12	ECCC	100	スルホン酸塩 1	1.00	7,7,7,7-テトラフルオロベンゼン	0.10	4
	13	ECCC	100	スルホン酸塩 1	1.00	7,7,7,7-テトラフルオロベンゼン	0.10	1
例	14	ECCC	100	スルホン酸塩 1	1.00	1,7,7,7-テトラフルオロヘプタン	0.10	6

【0023】表中の略号は以下の通りである。

ECCC: 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル
(3, 4-エポキシ)シクロヘキサカルボキシレート
ECPE: ビス(2, 3-エポキシシクロペンチル)エーテル

VCHDO: ビニルシクロヘキセンジオキサイド
スルホン酸塩 1: 4, 4'-ビス[ジ(βヒドロキシ
エトキシ)フェニルスルフォニオ]フェニルスルフィド

ービス-ヘキサフルオロアンチモネート

【発明の効果】本発明は、エポキシ基が入モノマーの光
カチオン重合において、アリールスルフォニウム塩タイ
プの光カチオン開始剤にフェノチアジン骨格を有する化
合物を併用した活性エネルギー線硬化性組成物が、短時
間、かつ高精度で厚物成形物を深部まで硬化させること
ができる注型重合用組成物として、注型成形技術を用い
る様々な分野で利用することができる。